

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

J1040 U.S. PTO  
09/903616  
07/13/01

Applicant: KAWADA, Nobuo et al

Application No.:

Group:

Filed: July 13, 2001

Examiner:

For: MANUFACTURE OF OPTICAL FIBER AND OPTICAL FIBER TAPE

L E T T E R

Honorable Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

July 13, 2001  
0171-0766P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-212798	07/13/00

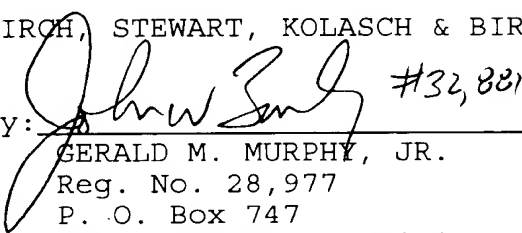
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By:

 #32,881  
GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/nv

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 0 年 7 月 1 3 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 0 - 2 1 2 7 9 8

出 願 人

Applicant (s):

信越化学工業株式会社



2 0 0 1 年 3 月 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 1 - 3 0 1 5 9 1 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 12361

【提出日】 平成12年 7月13日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09D 04/02

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】 川田 敦雄

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】 大庭 敏夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 2 1 2 7 9 8

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光ファイバ芯線及び光ファイバテープの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種類の電子線硬化可能な樹脂組成物を裸光ファイバ芯線に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、単層又は多層樹脂被覆された光ファイバ芯線を製造する方法において、

上記電子線硬化可能な樹脂組成物が

(A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマ 1 0 ~ 9 0 w t % と、

(B) 反応性希釈剤 1 0 ~ 9 0 w t % を含み、

かつ、上記電子線照射が

(a) 電子線の加速電圧が 5 0 k V 以上 1 5 0 k V 以下であり、

(b) 電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が 0 . 5 m m 以上 1 0 m m 未満であり、

(c) 照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、

(d) 雰囲気中の酸素濃度が 1 , 0 0 0 p p m 以下であり、

(e) 光ファイバ芯線に対して少なくとも 2 方向から照射するものである

ことを特徴とする光ファイバ芯線の製造方法。

【請求項 2】 少なくとも 1 種類の電子線硬化可能な樹脂組成物を単層又は多層樹脂被覆された光ファイバ芯線に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、多層樹脂被覆された光ファイバ芯線を製造する方法において、

上記電子線硬化可能な樹脂組成物が

(A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマ 1 0 ~ 9 0 w t % と、

(B) 反応性希釈剤 1 0 ~ 9 0 w t % を含み、

かつ、上記電子線照射が

(a) 電子線の加速電圧が 5 0 k V 以上 1 5 0 k V 以下であり、

(b) 電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が 0 . 5 m m 以上 1 0 m m 未満であり、

(c) 照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、

(d) 雰囲気中の酸素濃度が 1 , 0 0 0 p p m 以下であり、

(e) 光ファイバ芯線に対して少なくとも2方向から照射するものであることを特徴とする光ファイバ芯線の製造方法。

【請求項3】 電子線硬化可能な樹脂組成物を複数本の光ファイバ芯線からなる束に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、樹脂により一体化された光ファイバテープを製造する方法において、

上記電子線硬化可能な樹脂組成物が

(A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマ10~90wt%と、

(B) 反応性希釈剤10~90wt%を含み、

かつ、上記電子線照射が

(a) 電子線の加速電圧が100kV以上190kV以下であり、

(b) 電子線照射装置の電子線出口と光ファイバテープ表面の距離が0.5mm以上10mm未満であり、

(c) 照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、

(d) 雰囲気中の酸素濃度が1,000ppm以下であり、

(e) 光ファイバ芯線の束に対して少なくとも2方向から照射するものであることを特徴とする光ファイバテープの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光ファイバに用いられる、単層又は多層の樹脂被覆がなされた光ファイバ芯線及び光ファイバテープの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

通信用光ファイバとしては、石英ガラス系、多成分ガラス系、プラスチック系等の種々のものがあるが、実際には石英ガラス系光ファイバが、軽量、低損失、高耐久、大伝送容量という特長から広範囲の分野で大量に使用されている。しかし、この石英ガラス系光ファイバは、極めて細いのでわずかな傷がついても切れやすく、また曲げなどの外的応力で伝送損失が増大することから、柔らかい一次被覆層とそれを囲む硬い二次被覆層の二層からなる樹脂被覆が施される。通常は

光ファイバが溶融線引きされた直後に裸光ファイバ芯線上に液状樹脂をダイコーティングなどで塗工後、熱や放射線照射により硬化し、被覆が施される。二次被覆は一次被覆の塗工・硬化後に塗工・硬化する場合と、一次被覆と同時に塗工・硬化する場合がある。また、被覆された光ファイバ芯線を数本（通常は4本又は8本）束ねて、液状樹脂を塗工後、熱や放射線照射により硬化することにより、光ファイバテープが製造されている。

## 【0003】

これらの被覆材としては、ウレタンアクリレート系の紫外線硬化性樹脂組成物が提案されており、特公平1-19694号公報、特許第2522663号公報、特許第2547021号公報に記載されているように、ウレタンアクリレートオリゴマーと、反応性希釈剤、光重合開始剤からなる液状紫外線硬化性組成物が知られている。

## 【0004】

しかし、近年、生産性向上のため光ファイバの線引き速度が高速化しており、樹脂被覆を硬化させるのに必要な単位時間あたりのエネルギーも増大しているが、一般的に行われてきた紫外線硬化では、1本あたりの紫外線ランプの出力も近年頭打ちとなっており、ランプ本数を増やして対応する以外に方策がなく、限られたスペースで高速化に対応するには限界があった。

## 【0005】

これに対し、特許第2541997号公報には活性エネルギー線照射として電子線照射が記載されている。電子線は、一般的には真空容器中でタングステンなどのフィラメントを通電加熱して熱電子を発生させ、これを高電圧によって加速することで得られる。電子線照射による樹脂の硬化は、グラビア印刷や剥離紙の製造に応用されており、通常は真空容器に設けられた薄いチタン箔などからなる窓を透過し大気圧中に出た電子線を照射する。

## 【0006】

しかし、電子線硬化には、電子線を光ファイバに照射すると光ファイバのコア中のGeが損傷し、伝送損失が大きくなるという問題があった。また、電子線には物質中を透過する際に散乱され拡散する性質があり、特に加速電圧が低い場合

には顕著である。印刷など幅広い面積に電子線を照射する用途ではこの性質はむしろ有利であったが、光ファイバのように極めて細い物に電子線を照射する場合には著しく効率が低くなるという問題があった。

【0007】

なお、W O 9 8 / 4 1 4 8 4 号公報には、低電圧電子線照射による製造方法が提案されているが、硬化速度が低下するという問題があった。

【0008】

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、線引き速度の高速化に対応した、特に効率のよい光ファイバ芯線及び光ファイバテープの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、光ファイバ芯線及び光ファイバテープの製造方法について鋭意研究を行った結果、特定の樹脂組成物に特定条件下で電子線を照射し硬化させると、効率よく樹脂被覆を形成することができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0010】

即ち、本発明は、下記光ファイバ芯線及び光ファイバテープの製造方法を提供する。

〔I〕少なくとも1種類の電子線硬化可能な樹脂組成物を裸光ファイバ芯線に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、単層又は多層樹脂被覆された光ファイバ芯線を製造する方法において、

上記電子線硬化可能な樹脂組成物が

(A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマ10～90wt%と、

(B) 反応性希釈剤10～90wt%を含み、

かつ、上記電子線照射が

(a) 電子線の加速電圧が50kV以上150kV以下であり、

(b) 電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が0.5mm以上10mm未満であり、



- (c) 照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、
  - (d) 雰囲気中の酸素濃度が1, 0 0 0 p p m以下であり、
  - (e) 光ファイバ芯線に対して少なくとも2方向から照射するものである
- ことを特徴とする光ファイバ芯線の製造方法。

[ I I ] 少なくとも1種類の電子線硬化可能な樹脂組成物を単層又は多層樹脂被覆された光ファイバ芯線に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、多層樹脂被覆された光ファイバ芯線を製造する方法において、

上記電子線硬化可能な樹脂組成物が

- (A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマ1 0 ~ 9 0 w t %と、
- (B) 反応性希釈剤1 0 ~ 9 0 w t %を含み、

かつ、上記電子線照射が

- (a) 電子線の加速電圧が5 0 k V以上1 5 0 k V以下であり、
- (b) 電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が0. 5 m m以上1 0 m m未満であり、
- (c) 照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、
- (d) 雰囲気中の酸素濃度が1, 0 0 0 p p m以下であり、
- (e) 光ファイバ芯線に対して少なくとも2方向から照射するものである

ことを特徴とする光ファイバ芯線の製造方法。

[ I I I ] 電子線硬化可能な樹脂組成物を複数本の光ファイバ芯線からなる束に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、樹脂により一体化された光ファイバテープを製造する方法において、

上記電子線硬化可能な樹脂組成物が

- (A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマ1 0 ~ 9 0 w t %と、
- (B) 反応性希釈剤1 0 ~ 9 0 w t %を含み、

かつ、上記電子線照射が

- (a) 電子線の加速電圧が1 0 0 k V以上1 9 0 k V以下であり、
- (b) 電子線照射装置の電子線出口と光ファイバテープ表面の距離が0. 5 m m以上1 0 m m未満であり、
- (c) 照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、

(d) 雰囲気中の酸素濃度が1, 0 0 0 p p m以下であり、

(e) 光ファイバ芯線の束に対して少なくとも2方向から照射するものであることを特徴とする光ファイバテープの製造方法。

【0 0 1 1】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明による光ファイバ芯線の製造方法は、第一に少なくとも1種類の電子線硬化可能な樹脂組成物を裸光ファイバ芯線に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、単層又は多層樹脂被覆された光ファイバ芯線を製造する方法、例えば一次被覆層（プライマリー層）を電子線硬化樹脂にて形成する方法、及び、第二に少なくとも1種類の電子線硬化可能な樹脂組成物を単層又は多層樹脂被覆された光ファイバ芯線に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、多層樹脂被覆された光ファイバ芯線を製造する方法、例えば二次被覆層（セカンダリー層）乃至最外保護層或いはインク層を電子線硬化樹脂にて形成する方法を含む。また、本発明による光ファイバテープの製造方法は、電子線硬化可能な樹脂組成物を複数本の光ファイバ芯線からなる束に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、樹脂により一体化された光ファイバテープを製造する方法である。

【0 0 1 2】

ここで、上記電子線硬化可能な樹脂組成物は、（A）ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマ10～90wt%と、（B）反応性希釈剤90～10wt%とを含む。

【0 0 1 3】

この場合、（A）成分のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマは、1分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有するものが好ましい。上記ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマは、例えば、ジイソシアネートと（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを反応させることにより得られ、また別の例として、炭素数2～10のオキシアルキレン基からなるジオールとジイソシアネート及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを反応させることにより得られる。

【0 0 1 4】

ここで、炭素数2～10のオキシアルキレン基からなるジオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-メチルテトラヒドロフラングリコール、3-メチルテトラヒドロフラングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール、ビスフェノールAのポリアルキレンオキサイド付加体ジオールなどが挙げられ、吸水率や粘度の観点からポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-メチルテトラヒドロフラングリコール、3-メチルテトラヒドロフラングリコールが好ましい。ポリアルキレンオキサイドはその単独重合体のみならず、それらのランダムもしくはブロック共重合体も使用することができる。

## 【0015】

オキシアルキレン基からなるジオールの数平均分子量は、800～10,000であることが好ましく、数平均分子量が800未満であると、得られた硬化皮膜が伸長性に乏しいものとなり、10,000より大きいと電子線照射による硬化性が悪くなるおそれがある。

## 【0016】

ジイソシアネートとしては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられ、中でも2,4-トルエンジイソシアネートとイソホロンジイソシアネートが特性的に優れるので好ましい。これらのジイソシアネートは単独で用いても2種以上併用してもよい。

## 【0017】

更に、(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、水酸基、酸ハライド基、エポキシ基を有する(メタ)アクリル系化合物を挙げることができる。水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物は、例えば2-ヒドロキシエチル

(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、3-クロロヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2-(メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシグリセリンモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどやアルキルグリシジルエーテル、グリシジル (メタ) アクリレートなどのグリシジル基含有化合物と (メタ) アクリル酸の付加物などが挙げられる。酸ハライドを有する (メタ) アクリル系化合物としては、(メタ) アクリル酸クロライド、(メタ) アクリル酸ブロマイドなどを挙げることができる。エポキシ基を有する (メタ) アクリル系化合物としては、(メタ) アクリル酸のグリシジルエステルなどが挙げられる。ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマは、例えば、上記ジオールとジイソシアネートを従来公知の方法により  $\text{OH}/\text{NCO} : 0.5 \sim 2$  (モル比) で反応させた後、更に、(メタ) アクリロイル基を有する化合物を反応させることにより製造することができる。

## 【0018】

次に、(B) 成分の反応性希釈剤としては、電子線照射によりラジカル重合可能な官能基を有するものであればよいが、ラジカル重合性に優れる (メタ) アクリロイル基を分子中に1個以上有する化合物が望ましい。(メタ) アクリロイル基を分子中に1個有する化合物としてして、具体的にはメトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、アルキル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、イソボロニル (メタ)

アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、クミルフェノール（メタ）アクリレート、クミルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、クミルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、3-アクリロイルオキシグリセリンモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリε-カプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕アシッドフォスフェート、トリクロロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチル（メタ）アクリレート、パーフロロオクチルエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボロニルオキシエチル（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

## 【0019】

一分子中に2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリセリンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリ

レート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート、ペンタンジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(グリシジルオキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリル酸付加物等が挙げられる。

## 【0020】

更に、一分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス((メタ)アクリロキシメチル)イソシアヌレート、トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス((メタ)アクリロキシプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。また、(メタ)アクリロイル基含有化合物以外に、トリアリルトリメリット酸、トリアリルイソシアヌレートなどのアリル化合物やN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどのN-ビニル化合物を使用することも可能である。

## 【0021】

これらの反応性希釈剤は単独又は2種以上のものを組み合わせて用いてもよく、組成物の粘度は作業性の点で光ファイバの製造条件との適合性から通常500~10,000 mPa・sec (25℃)、特に高速の製造条件では500~5,000 mPa・sec (25℃)とすることが望ましい。

## 【0022】

上記(A)成分のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマと(B)成分の反応性希釈剤とは、(A)成分を10~90 wt%、特に30~80 wt%、(B)成分を90~10 wt%、特に70~20 wt%含むことが必要である。(A)成分のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマが10 wt%より少ないと強靱な皮膜を得ることができず、90 wt%より多いと粘度が高く塗工性が悪くなる。

(B) 成分の反応性希釈剤が 1 0 w t % より少ないと粘度が高く塗工性が悪くなり、9 0 w t % より多いと強靱な皮膜を得ることができない。

【 0 0 2 3 】

本発明の樹脂組成物には、前記成分の他に例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、有機溶剤、可塑剤、界面活性剤、シランカップリング剤、着色顔料、染料、有機又は無機粒子等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて添加することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明の光ファイバ芯線及び光ファイバテープの製造方法によれば、このように樹脂組成物がウレタン（メタ）アクリレートオリゴマ 1 0 ～ 9 0 w t % と、反応性希釈剤 1 0 ～ 9 0 w t % を含むものとされる。ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマを含むと、（メタ）アクリロイル基の電子線重合性が高いため硬化性がよく、ウレタン骨格により強く靱性の高い皮膜が得られる。反応性希釈剤を含むと粘度を下げることができ塗工性がよくなり、電子線反応基濃度が高くなり硬化性を向上させることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明においては、上記樹脂組成物を電子線硬化するものであるが、この場合、この電子線照射は、（a）光ファイバ芯線の被覆の場合は、電子線の加速電圧が 5 0 k V 以上 1 5 0 k V 以下であり、また光ファイバ芯線の束（光ファイバテープ）の被覆の場合は、1 0 0 k V 以上 1 9 0 k V 以下であり、（b）電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線又は光ファイバテープ表面の距離が 0 . 5 mm 以上 1 0 mm 未満であり、（c）照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、（d）雰囲気中の酸素濃度が 1 , 0 0 0 p p m 以下であり、（e）光ファイバ芯線又は光ファイバテープに対して少なくとも 2 方向から照射するものであることを特徴とするものである。

【 0 0 2 6 】

このように電子線照射が、電子線の加速電圧が光ファイバ芯線では 5 0 k V 以上 1 5 0 k V 以下、光ファイバテープでは 1 0 0 k V 以上 1 9 0 k V 以下であるが、電子線の物質中への浸透深さは加速電圧と物質の密度により決まる。また、

電子線が光ファイバのコアまで到達するとコアが変質し伝送損失が増大する。従って、加速電圧が低すぎると被覆材の内部まで電子が到達せず未硬化となり、高すぎると電子が光ファイバのコアまで到達するので伝送損失が増大してしまうので、最適な加速電圧の範囲で電子線照射することにより、伝送損失を増大させずに樹脂被覆を硬化させることができる。

## 【0027】

更に詳述すると、光ファイバ芯線の被覆は、一般に1つ以上の層からなり、通常合計厚さが50～70  $\mu\text{m}$ になるように施されるが、裸光ファイバ芯線に電子線硬化性液状樹脂組成物を厚さ5～70  $\mu\text{m}$ で1層又は複数層塗工した場合には、電圧50～150 kV、好ましくは60～120 kV、更に好ましくは70～100 kVで加速した電子線を照射するものである。電圧が50 kVより低いと被覆材の内部が未硬化となり、150 kVより高いと光ファイバの伝送損失が増大してしまうので好ましくない。既に上記の方法又は別の方法により裸光ファイバ芯線に被覆が施された光ファイバ芯線に更に電子線硬化性液状樹脂組成物を厚さ5～65  $\mu\text{m}$ で1層又は複数層塗工した場合にも、同じ理由から電圧50～150 kV、好ましくは60～120 kV、更に好ましくは70～100 kVで加速した電子線を照射する。一方、光ファイバテープの被覆は、一般に1層からなり、通常、厚さは薄い部分で20～30  $\mu\text{m}$ 、厚い部分で150～200  $\mu\text{m}$ になるように施されるので、電子線硬化可能な樹脂組成物を複数本の光ファイバ芯線からなる束に塗工した場合は、電圧100～190 kV、好ましくは110～180 kV、更に好ましくは120～170 kVで加速した電子線を照射する。電圧が100 kVより低いと被覆の厚い部分では内部が未硬化となり、190 kVより高いと光ファイバの伝送損失が増大してしまうので好ましくない。また、吸収線量が10～100 kGy、特に20～80 kGyになるように照射することが望ましく、吸収線量が10 kGyより少ないと組成物のゲル分率が低すぎ、100 kGyより多いと所定の官能基以外でも架橋反応が起こり、ヤング率が高くなってしまう場合がある。

## 【0028】

また、照射に際しては、電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面又



は光ファイバテープ表面は、共に 0.5 mm 以上 10 mm 未満、好ましくは 1 mm 以上 5 mm 未満、更に好ましくは 1 mm 以上 4 mm 以下とする。10 mm 以上であると効率が著しく低下し、0.5 mm より小さいと光ファイバ芯線又は光ファイバテープが電子線照射装置に接触し、被覆が不良になる。照射雰囲気は大気圧の窒素又はヘリウムであり、ヘリウムは高い照射効率を得られるので特に好ましい。窒素より原子番号の大きい気体では効率が低くなり、好ましくない。圧力が大気圧より小さいと樹脂が発泡するので好ましくない。雰囲気中の酸素濃度は 1,000 ppm 以下、好ましくは 500 ppm 以下とする。酸素濃度が 1,000 ppm より多いと硬化不良を発生する。また、1本の光ファイバ芯線に対して少なくとも2方向から、好ましくは3方向以上、より好ましくは円周上から均一に照射することが好ましい。1方向のみの照射では光ファイバ芯線の被覆に、円周方向で硬化度に顕著な差ができ、光ファイバの伝送損失が増大するので好ましくない。光ファイバテープでも同様な理由から、1つの光ファイバ芯線の束に対して少なくとも2方向から、好ましくは4方向以上、より好ましくは長円周上から均一に照射することが好ましい。

#### 【0029】

ここで、電子線は物質中を進む時に物質により散乱され、進行方向と垂直方向にも拡散する。電子線照射装置の加速室は真空なので電子線は広がらないが、電子線出口から電子線が出てから光ファイバ芯線又は光ファイバテープの表面に到達する間に空間に存在する気体によって拡散し、光ファイバ芯線又は光ファイバテープの表面での電子線強度は概ね距離の2乗に反比例して低下する。従って、電子線照射装置からの電子線出力が同一ならば、電子線照射装置を通過する光ファイバ芯線又は光ファイバテープの吸収線量は概ね電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線又は光ファイバテープの表面の距離に反比例するので、電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線又は光ファイバテープの表面の距離を近づけることにより電子線の照射効率を高めることができる。窒素又はヘリウムは電子線によって励起されても化学的に不活性であり、不活性ガスの中ではヘリウムは電子線の拡散が最も少なく、窒素より原子番号の大きい気体では電子線の拡散が著しいので、窒素又はヘリウム雰囲気では被覆や電子線照射装置を損傷せず

に高効率で電子線照射ができる。酸素は電子線により発生した樹脂組成物の反応活性種（ラジカル）を捕捉し、硬化を阻害するので、酸素濃度を低く抑えることにより硬化性を高めることができる。電子線はある程度の指向性を持っているため被照射物の裏側には電子線が当たらないが、1本の光ファイバ芯線又は光ファイバテープに対して少なくとも2方向から照射することにより均一な照射が可能になる。

## 【0030】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

## 【0031】

## 【実施例1】

2, 4-トルエンジイソシアネート18.2g、ラウリルアクリレート20.0g、ジブチルチンジラウレート0.1gを反応容器に仕込み、乾燥空気雰囲気下、ここに20～30℃で2-ヒドロキシエチルアクリレート8.1gを滴下し、1時間反応させた後、この反応混合物に数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール104.3gを加え、40～50℃まで加熱して1時間反応させ、更に数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール69.5gを加え、徐々に加熱し、温度60～70℃で2時間反応させ、ウレタンアクリレートオリゴマを得た。

## 【0032】

次に、このオリゴマ66重量部、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート〔アロニックスM113（商品名：東亜合成（株）製）〕20重量部、N-ビニルカプロラクタム10重量部、ラウリルアクリレート4重量部を混合し、組成物Aを調製した。このものの25℃における粘度は4,900cPであった。

## 【0033】

## 【実施例2】

2, 4-トルエンジイソシアネート56.6g、数平均分子量1,000のポ

リテトラメチレングリコール 88.6 g を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、70～80℃で3時間反応させた。次いでこの反応混合物を40℃まで冷却し、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート 54.9 g を加え、徐々に昇温させ、温度 60～70℃で2時間反応させた。次いでジブチルチンジラウレート 0.1 g を仕込み、更に4時間反応させ、ウレタンアクリレートオリゴマ B を得た。

## 【0034】

次に、このオリゴマ 70 重量部、イソボロニルアクリレート 20 重量部、N-ビニルカプロラクタム 10 重量部を混合し、組成物 B を調製した。このものの 25℃における粘度は 4,800 cP であった。

## 【0035】

## 〔実施例 3〕

2,4-トルエンジイソシアネート 60.7 g、数平均分子量 1,000 のポリテトラメチレングリコール 75.9 g を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、70～80℃で3時間反応させた。次いでこの反応混合物を40℃まで冷却し、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート 63.3 g を加え、徐々に昇温させ、温度 60～70℃で2時間反応させた。次いでジブチルチンジラウレート 0.1 g を仕込み、更に4時間反応させ、ウレタンアクリレートオリゴマ C を得た。

## 【0036】

次に、このオリゴマ 70 重量部、イソボロニルアクリレート 20 重量部、N-ビニルカプロラクタム 10 重量部を混合し、組成物 C を調製した。このものの 25℃における粘度は 4,200 cP であった。

## 【0037】

こうして得られた組成物の硬化皮膜特性を下記のようにして測定した結果を表 1 に示す。

## (1) 硬化皮膜の作成

ガラス板上に組成物をアプリケータで約 60  $\mu$ m の膜厚に塗布し、電子線照射装置を用い、N<sub>2</sub>雰囲気下、O<sub>2</sub>濃度 100 ppm、電子線照射装置の電子線出口

(ウインドウ) からガラス板上の組成物までの距離 9 mm の条件で、所定の加速電圧で加速した電子線を所定の吸収線量になるように照射し、それぞれ硬化皮膜を作成した。

(2) ヤング率の測定

25℃、相対湿度 50% で硬化皮膜を 24 時間静置した後、標線間 25 mm、引張り速度 1 mm/min の条件で 2.5% 引張り弾性率を測定した。

(3) 引張り強度及び破断伸びの測定

25℃、相対湿度 50% で硬化フィルムを 24 時間静置した後、標線間 25 mm、引張り速度 50 mm/min の条件で測定した。

【0038】

【表 1】

	加速電圧	吸収線量	ヤング率	引張り強度	破断伸び
組成物 A	100kV	30kGy	1.4MPa	1.5MPa	130%
組成物 B	100kV	30kGy	800MPa	45MPa	65%
組成物 C	150kV	30kGy	960MPa	40MPa	40%

【0039】

【実施例 4】

波長 1.55  $\mu$ m の伝送損失が 0.188 dB/km である外径 125  $\mu$ m のシングルモードの裸光ファイバ芯線に、実施例 1 で調製した組成物 A をコーティングダイスにより被覆光ファイバ芯線の外径が 200  $\mu$ m になるように塗布し、電子線照射装置を用いて加速電圧 80 kV で加速した電子線を、電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が 4 mm になるようにして、酸素濃度が 500 ppm の窒素雰囲気中で、光ファイバ芯線に 3 方向から、それぞれ吸収線量が 20 kGy になるように照射し、硬化させた。この時、光ファイバ芯線の走行速度は毎分 1,000 m、電子線照射装置からの電子線出力は約 0.9 kW であった。

【0040】

次に、この被覆光ファイバ芯線に、実施例 2 で調製した組成物 B をコーティングダイスにより被覆光ファイバ芯線の外径が 250  $\mu$ m になるように塗布し、電子線照射装置を用いて加速電圧 100 kV で加速した電子線を、電子線照射装置

の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が4 mmになるようにして、酸素濃度が5 0 0 p p mの窒素雰囲気中で、光ファイバ芯線に3方向から、それぞれ吸収線量が3 0 k G yになるように照射し、硬化させた。この時、光ファイバ芯線の走行速度は毎分1, 0 0 0 m、電子線照射装置からの電子線出力は約1. 7 k Wであった。

## 【0 0 4 1】

この光ファイバ芯線の波長1. 5 5  $\mu$  mの伝送損失は0. 1 8 9 d B / k mであった。電子線照射後と電子線照射前の伝送損失の割合は1. 0 0 5であり、電子線照射による伝送損失の増加はほとんど認められなかった。また、この樹脂被覆のゲル分率を測定したところ9 6 %であり、十分に硬化していることが確認された。

## 【0 0 4 2】

## [実施例5]

波長1. 5 5  $\mu$  mの伝送損失が0. 1 8 8 d B / k mである外径1 2 5  $\mu$  mのシングルモードの裸光ファイバ芯線に、実施例1で調製した組成物Aをコーティングダイスにより被覆光ファイバ芯線の外径が2 0 0  $\mu$  mになるように塗布し、更にこの未硬化被覆光ファイバ芯線に、実施例2で調製した組成物Bをコーティングダイスにより被覆光ファイバ芯線の外径が2 5 0  $\mu$  mになるように塗布し、電子線照射装置を用いて加速電圧1 1 0 k Vで加速した電子線を、電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が4 mmになるようにして、酸素濃度が1 0 0 p p mの窒素雰囲気中で、光ファイバ芯線に3方向から、それぞれ吸収線量が5 0 k G yになるように照射し、硬化させた。この時、光ファイバ芯線の走行速度は毎分1, 0 0 0 m、電子線照射装置からの電子線出力は約2. 9 k Wであった。

## 【0 0 4 3】

この光ファイバ芯線の波長1. 5 5  $\mu$  mの伝送損失は0. 1 8 9 d B / k mであった。電子線照射後と電子線照射前の伝送損失の割合は1. 0 0 5であり、電子線照射による伝送損失の増加はほとんど認められなかった。また、この樹脂被覆のゲル分率を測定したところ9 5 %であり、十分に硬化していることが確認さ

れた。

【0044】

〔実施例6〕

波長  $1.55\ \mu\text{m}$  の伝送損失が  $0.190\ \text{dB/km}$  である外径  $250\ \mu\text{m}$  のシングルモードの被覆光ファイバ芯線4本を束ねたものに、実施例3で調製した組成物Cをコーティングダイスにより光ファイバテープの外寸が  $400 \times 1,150\ \mu\text{m}$  になるように塗布し、電子線照射装置を用いて加速電圧  $145\ \text{kV}$  で加速した電子線を、電子線照射装置の電子線出口と光ファイバテープ表面の距離が  $4\ \text{mm}$  になるようにして、酸素濃度が  $300\ \text{ppm}$  のヘリウム雰囲気中で、光ファイバテープに2方向から、それぞれ吸収線量が  $80\ \text{kGy}$  になるように照射し、硬化させた。この時、光ファイバテープの走行速度は毎分  $400\ \text{m}$ 、電子線照射装置からの電子線出力は約  $2.7\ \text{kW}$  であった。

【0045】

この光ファイバの波長  $1.55\ \mu\text{m}$  の伝送損失は  $0.196\ \text{dB/km}$  であった。電子線照射後と電子線照射前の伝送損失の割合は  $1.03$  であり、電子線照射による伝送損失の増加はほとんど認められなかった。また、この樹脂被覆のゲル分率を測定したところ  $94\%$  であり、十分に硬化していることが確認された。

【0046】

〔比較例〕

外径  $125\ \mu\text{m}$  のシングルモードの裸光ファイバ芯線に、実施例1で調製した組成物Aをコーティングダイスにより被覆光ファイバ芯線の外径が  $200\ \mu\text{m}$  になるように塗布し、電子線照射装置を用いて加速電圧  $80\ \text{kV}$  で加速した電子線を、電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が  $12\ \text{mm}$  になるようにして、酸素濃度が  $500\ \text{ppm}$  の窒素雰囲気中で、光ファイバ芯線に3方向から、それぞれ吸収線量が  $20\ \text{kGy}$  になるように照射し、硬化させた。この時光ファイバ芯線の走行速度は毎分  $1,000\ \text{m}$ 、電子線照射装置からの電子線出力は約  $3.2\ \text{kW}$  であった。次にこの被覆光ファイバ芯線に、実施例2で調製した組成物Bをコーティングダイスにより被覆光ファイバ芯線の外径が  $250\ \mu\text{m}$  になるように塗布し、電子線照射装置を用いて加速電圧  $100\ \text{kV}$  で加速した

電子線を、電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が12mmになるようにして、酸素濃度が500ppmの窒素雰囲気中で、光ファイバ芯線に3方向から、それぞれ吸収線量が30kGyになるように照射し、硬化させた。この時光ファイバ芯線の走行速度は毎分1,000m、電子線照射装置からの電子線出力は約6.0kWであった。

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、光ファイバ芯線及び光ファイバテープの伝送特性を損なうことなく、効率よく光ファイバ芯線及び光ファイバテープを製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 少なくとも1種類の電子線硬化可能な樹脂組成物を裸光ファイバ芯線に塗工後、電子線照射により樹脂組成物を硬化し、単層又は多層樹脂被覆された光ファイバ芯線を製造する方法において、

上記電子線硬化可能な樹脂組成物が

(A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマ10~90wt%と、

(B) 反応性希釈剤10~90wt%を含み、

かつ、上記電子線照射が

(a) 電子線の加速電圧が50kV以上150kV以下であり、

(b) 電子線照射装置の電子線出口と光ファイバ芯線表面の距離が0.5mm以上10mm未満であり、

(c) 照射雰囲気が大気圧の窒素又はヘリウムであり、

(d) 雰囲気中の酸素濃度が1,000ppm以下であり、

(e) 光ファイバ芯線に対して少なくとも2方向から照射するものである

ことを特徴とする光ファイバ芯線の製造方法。

【効果】 本発明によれば、光ファイバ芯線及び光ファイバテープの伝送特性を損なうことなく、効率よく光ファイバ芯線及び光ファイバテープを製造することができる。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名 信越化学工業株式会社